

УДК 541.64+543.573

УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ СИСТЕМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Н.Г.Леонова, В.М.Михальчук, В.А.Белошенко*

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Введение. Эпоксидные полимеры, полученные катионной полимеризацией в присутствии трифторида бора, находят широкое применение в качестве клеев и адгезионных покрытий. Эти материалы могут быть сформированы при комнатной температуре в течение нескольких минут благодаря высокой активности катализатора отверждения [1]. Однако при этом они имеют низкую термостабильность, что ограничивает температурный диапазон их применения.

В работах [2-4] показано, что наличие трифторида бора в полимере вызывает деполимеризацию органической составляющей. Изучен многостадийный процесс термической и термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией в присутствии BF_3 [5]. Показано, что деструкция проходит в несколько стадий; первая стадия наблюдается при относительно невысоких температурах (110-150°C), идет по катионному механизму и обусловлена наличием в полимере остаточного катализатора – трифторида бора. Эта стадия деструкции не ингибируется фенольными антиоксидантами, но практически полностью подавляется при введении в эпоксидные полимеры неорганических и металлорганических соединений (оксидов, солей металлов и карбоновых кислот).

Установлено, что наноразмерные частицы кремнезема в составе эпоксидных полимеров, отвержденных в присутствии замещенных арилсульфокислот, способствуют увеличению температуры начала термической деструкции на 40-75°C [6]. Авторами работ [7,8] показано, что полисилоксановые частицы, полученные гидролитической поликонденсацией этоксисиланов, уменьшают скорость потери массы в процессе термической деградации эпоксидно-полисилоксановых композитов ангидридного отверждения, но скорость высокотемпературного поглощения кислорода при этом растет. Кроме того, наличие в гибридной системе спирта (продукта гидролиза алкоксисиланов) и воды приводит к обрыву кинетических цепей катионной полимеризации в присутствии трифторида бора. Формирование эпоксидных и гибридных полимеров на открытой поверхности позволяет избежать деполимеризации органической составляющей и реакции обрыва кинетических цепей в результате улетучивания трифторида бора, спирта и воды с поверхности покрытия.

Целью данной работы было исследование устойчивости к термоокислительной деструкции и высокотемпературному окислению пленочных покрытий эпоксидно-полисилоксановых систем катионной полимеризации на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и катализатора катионной полимеризации 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле.

Экспериментальная часть. В качестве исходных объектов для получения немодифицированных и гибридных полимеров использовали следующие соединения: тетраэтоксисилан (ТЭОС) ($M = 208$ г/моль, $\rho = 0,9334$ г/см³, $n_D^{20} = 1,383$), диглицидиловый эфир дициклогексилпропана EPONEX 1510 ($M = 352$ г/моль, Э.Ч. = 20,04 %, $\rho = 1,14$ г/см³). Катализатором катионной полимеризации был 15%-ный раствор трифторида бора в диэтиленгликоле (ТУ 6-09-15-49-74, $\rho = 1,213$ г/см³, $n_D^{20} = 1,423$). Исследуемые полимеры формировали в виде тонких пленочных покрытий на поверхности стеклянных пластин.

Золь кремнезема получали в среде органического растворителя – ацетона. Для протекания гидролиза ТЭОС в систему вводили 0,1 н. водный раствор азотной кислоты в количестве, обеспечивающем соотношение ТЭОС:H₂O = 1:2. Золи выдерживали в течение 1 суток при комнатной температуре для протекания процессов гидролитической поликонденсации этоксисилана. Затем в систему вводили эпоксидную смолу EPONEX 1510 и катализатор катионной полимеризации – 15%-ный раствор BF_3 в диэтиленгликоле в количестве 5 масс.% по отношению к массе смолы и формировали покрытия на стеклянной поверхности при комнатной температуре, толщину которых задавали с помощью фторопластовых прокладок толщиной 20 мкм.

Выход золь-фракции определяли по изменению массы полимеров после экстракции метанолом низкомолекулярных продуктов в течение 3 суток. Экстракцию проводили при 50°C с многократной заменой экстрагента. Окисление полимерных и композиционных материалов проводили на газоволюмометрической установке при 160°C в среде кислорода при давлении 1 атм. Термогравиметрические исследо-

вания проводили на дериватографе Q-1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey в среде кислорода воздуха при скорости нагревания $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в интервале температур от 20 до 850°C . Аппроксимацию кривых *DTG* дериватограмм проводили с использованием распределения Гаусса и программы Fituk 0.8.6.

Обсуждение результатов. Для исследуемых систем методом дериватографии изучена термостабильность покрытий на основе немодифицированного полимера и композитов с содержанием кремнезема от 1 до 10 масс.%. В работах [5,9] показано, что процесс термической и термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией в присутствии трифторида бора, проходит в несколько стадий, и при температурах $110\text{--}150^{\circ}\text{C}$ в условиях с ограниченным газообменом протекает неокислительный деструкционный процесс, связанный с наличием в системе остаточного катализатора. Процесс термической и термоокислительной деструкции покрытий, полученных катионной полимеризацией смолы EPONEX 1510 в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле, также протекает в несколько стадий, о чем свидетельствует сложный профиль кривых *DTG*. Однако при этом практически полностью отсутствуют низкотемпературные стадии потери массы. Для немодифицированного полимера (без полисилоксановой составляющей) изменение массы начинается при температурах выше 200°C , и температуры, соответствующие 5 и 10 %-ной потере массы, соответственно равны 210 и 240°C .

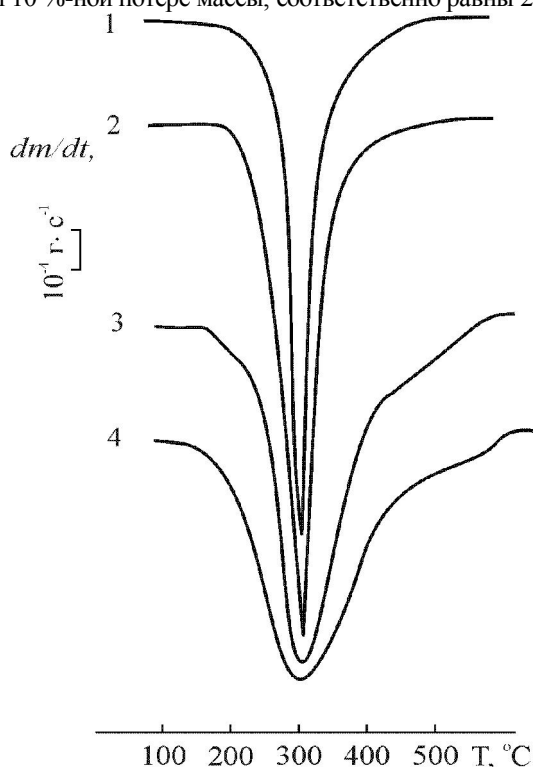


Рис. 1. Кривые *DTG* дериватограмм эпоксидных и гибридных полимеров, полученных в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле. Содержание SiO_2 : 0% (1), 1% (2), 3% (3), 10% (4)

Введение в композит 1 масс. % SiO_2 оказывает слабое влияние на параметры, характеризующие термоокислительные процессы. Последующее увеличение содержания SiO_2 приводит к значительному уширению и уменьшению интенсивности пика на кривой *DTG*, при этом температуры, соответствующие 5 и 10 %-ной потере массы, смещаются на $10\text{--}30^{\circ}\text{C}$ в сторону более низких температур (табл. 1). Отсутствие низкотемпературного пика на кривых *DTG* дает основание считать, что процесс деструкции, связанный с наличием остаточного катализатора в полимере, не протекает.

Многостадийность деструкционного процесса как немодифицированного эпоксидного, так и гибридных полимеров с различным содержанием полисилоксановой составляющей проявляется в сложной структуре пика основной стадии деструкции: непропорционально большой скорости потери массы в середине процесса и медленном ее спаде при завершении основной стадии деструкции, нарушении монотонности кривой *DTG*. Нелинейная аппроксимация основной стадии деструкции немодифицированного полимера приводит к ее разделению на четыре перекрывающихся пика с центрами распределения Гаусса 275 , 295 , 300 и 302°C (рис. 2 а)).

Таблица 1

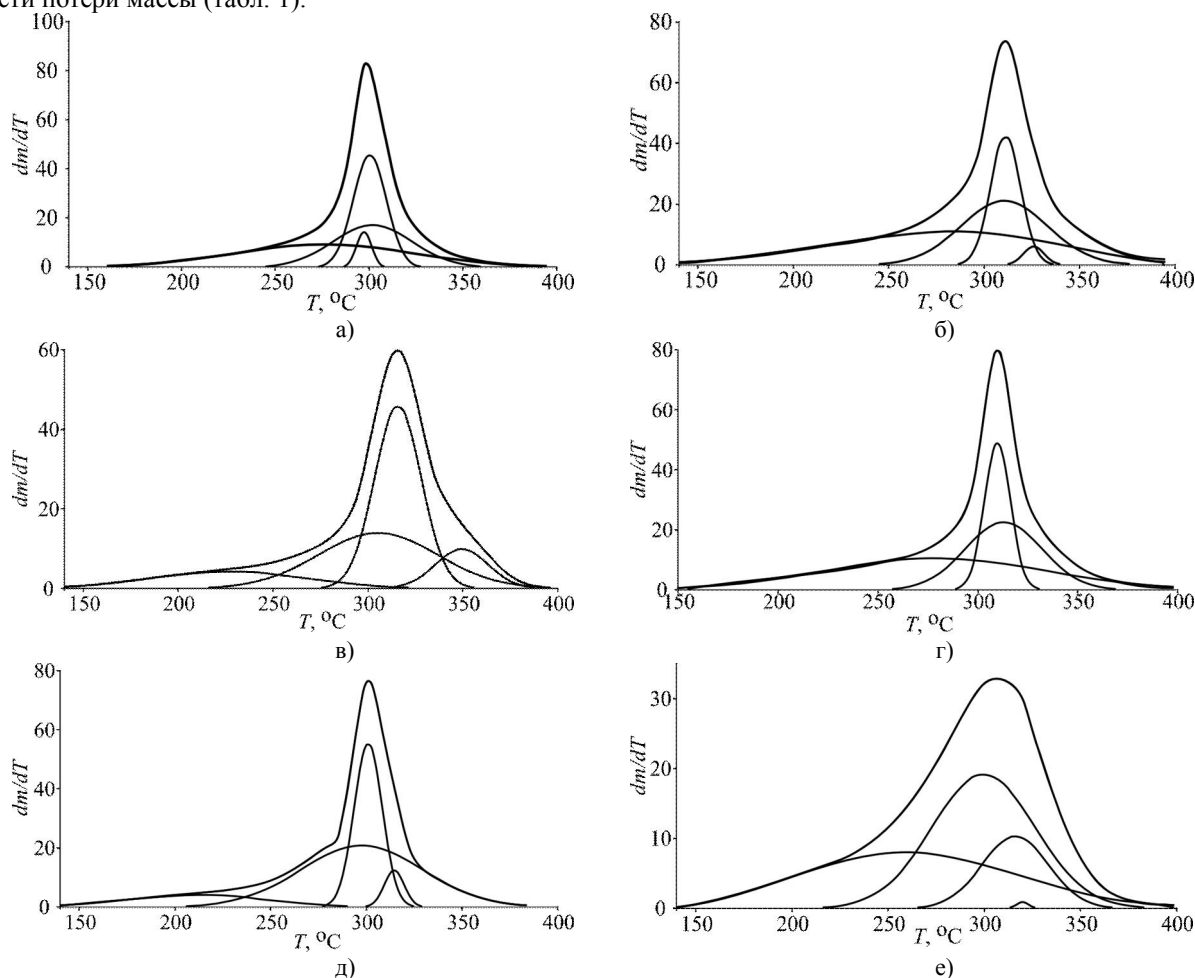
Параметры термостабильности эпоксидных полимеров и гибридных композитов, полученных в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле, (T_5 , T_{10} – температуры 5 и 10 %-ной потери массы, T_{max} – температура, соответствующая максимальной скорости потери массы, $T_{\text{кон}}$ – температура, соответствующая окончанию процесса деструкции)

$w(\text{SiO}_2)$, масс.%	T_5 , $^{\circ}\text{C}$	T_{10} , $^{\circ}\text{C}$	T_{max} , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кон}}$, $^{\circ}\text{C}$
0	210	240	305	325
1	200	245	310	335
1,5	185	220	280	300
3	190	225	300	340
4,5	175	205	290	320
6	185	210	305	345
10	175	210	300	335

Введение небольшого количества неорганической составляющей в систему (1 масс.% SiO₂) не приводит к существенному изменению положения максимума первого пика и изменению его площади (табл. 2). Однако при этом все остальные максимумы разложения смещаются в сторону высоких температур. Центр распределения Гаусса для наиболее высокотемпературной составляющей математического разложения кривой *DTG* наблюдается при 350°C, и на высокотемпературной ветви пика отчетливо проявляется широкое плечо (рис. 2 в)). В результате такого перераспределения температур протекания отдельных стадий процесса значения T_{10} и T_{max} смещаются на 5-10°C в высокотемпературную область (табл. 1).

Наличие первой (медленной) стадии деструкции не связано с образованием в системе низкомолекулярных веществ, поскольку экстрагирование их из полимера оказывает слабое влияние на положение первого пика (275 и 285°C). Удаление золь-фракции приводит только к смещению положения максимума второй функции распределения (от 295 до 325°C) и уменьшению ее площади почти в два раза (от 140 до 80 отн. ед.). Не оказывает влияния экстракция низкомолекулярных веществ на первую стадию деструкции и для композита с содержанием 1 масс.% SiO₂. В этом случае пик, соответствующий второй стадии деструкции (с центром распределения Гаусса при температуре 350°C), полностью исчезает.

На основе анализа результатов аппроксимации пиков *DTG* можно предположить, что первая стадия деструкции связана с процессами, протекающими с участием фрагментов полимерной сетки, образующими топологические дефекты в сетчатой структуре эпоксидного полимера, а вторая стадия связана с термоокислительной деградацией низкомолекулярных продуктов катионной полимеризации. Такое предположение подтверждается тем, что по мере увеличения концентрации неорганической составляющей в исходной смеси до 3 и 4,5 масс.% SiO₂ положение центра распределения первого пика несколько смещается в область низких температур (на 18-22°C), а площадь под кривой увеличивается от 1080 до 1160 и 1140 отн. ед. (табл. 2). Кроме того, в область низких температур смещаются и все более высокотемпературные максимумы на кривой *DTG* (табл. 2). В целом это приводит к тому, что при содержании в исходной реакционной смеси от 1,5 до 10 масс.% SiO₂ наблюдается общее снижение термостабильности, проявляющееся в значительном уменьшении температур, соответствующих 10 %-ной и максимальной скорости потери массы (табл. 1).



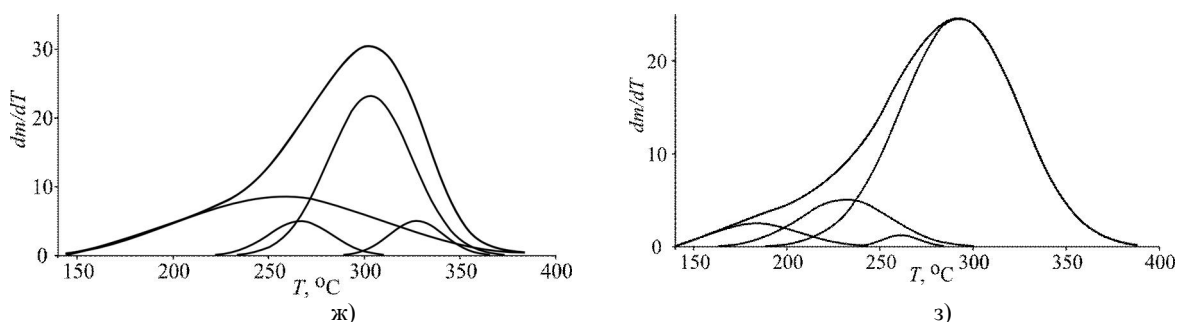


Рис. 2. Дериватограммы немодифицированного и гибридных полимеров, полученных в присутствии 15%-ного раствора трифторида бора в диэтиленгликоле. Содержание SiO₂: 0% (а), 0% после экстракции метанолом (б), 1% (в), 1% после экстракции метанолом (г), 1,5% (д), 3% (е), 4,5% (ж), 10% (з)

Таблица 2

Влияние содержания SiO₂ на положение и интенсивность максимумов функций распределения немодифицированного и гибридных полимеров

w(SiO ₂), масс.%	Положение (см ⁻¹) / площадь (отн. ед.) функций распределения			
	1	2	3	4
0	275 / 1080	295 / 140	300 / 1005	302 / 900
0 (после экстракции)	285 / 1770	325 / 80	310 / 1200	310 / 840
1	225 / 430	305 / 1095	315 / 1415	350 / 345
1 (после экстракции)	280 / 1430	310 / 805	315 / 1085	
1,5	210 / 370	300 / 1660	300 / 1020	315 / 160
3	260 / 1160	300 / 1285	315 / 445	320 / 10
4,5	255 / 1140	265 / 210	330 / 180	300 / 1270
10	180 / 155	295 / 1920	230 / 315	260 / 30

При больших концентрациях SiO₂ (больше 1 масс.%) ускорение термоокислительной деструкции проявляется не только в смещении пиков в область низких температур на кривых DTG, но и в значительном увеличении скорости высокотемпературного поглощения кислорода. На рис. 3 приведены типичные кинетические кривые высокотемпературного окисления исследуемых полимеров и композитов. Неиницированное окисление образцов продолжительное время проходит практически с постоянной максимальной скоростью, а затем замедляется в связи с расходом наиболее подверженных высокотемпературному окислению фрагментов структуры (-CH₃ и -CH₂-групп).

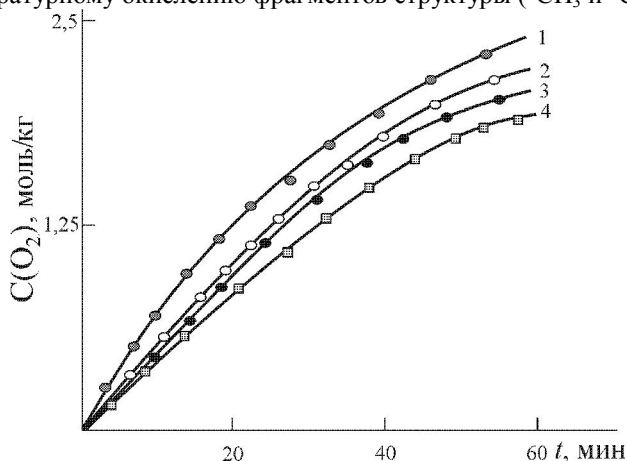


Рис. 3. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода немодифицированным и гибридными полимерами. Содержание SiO₂ (масс.%): 0% (2), 1% (4), 1,5% (3), 6% (1).

эпоксидных сетчатых полимеров [10], это приводит к увеличению скорости поглощения кислорода.

Окисление немодифицированного эпоксидного полимера при температуре 160°C в среде чистого кислорода идет с достаточно высокой скоростью (1,7·10⁻³ моль/кг·сек). Введение небольшого количества неорганической составляющей (1-1,5 масс. %) снижает максимальную скорость поглощения кислорода, но дальнейшее увеличение содержания SiO₂ до 3-10 масс.% приводит к ее росту. Это объясняется большей дефектностью структуры эпоксидной составляющей композитов, что в исследуемой системе проявляется в высоком выходе золь-фракции (табл. 3). Образование топологических дефектов в структуре полимеров облегчает встречную диффузию кислорода внутрь пленочного образца и низкомолекулярных веществ к его поверхности. Учитывая диффузионно-контролируемый режим автоокисления

Таблиця 3

Влияние содержания SiO₂ на выход золь-фракции (W_{sol} , %) и максимальную скорость окисления (W_{max} , моль/кг·сек) полимерных композитов

$w(\text{SiO}_2)$, масс.%	W_{sol} , %	$W_{\text{max}} \cdot 10^3$ моль/кг·сек
0	16	1,7
1	13	1,2
1,5	19	1,4
3	20	1,9
4,5	25	2,1
6	27	2,2
10	29	2,3

Выводы. Проведенные исследования показали, что целесообразно использовать гибридные эпокси-ди-полисилоксановые композиты с концентрацией SiO₂ 1-1,5 масс.%. При таких концентрациях кремнезема снижается скорость высокотемпературного поглощения кислорода композитами и повышается их общая термостабильность. С ростом концентрации SiO₂ до 3-10 масс.% скорость окисления композитов молекулярным кислородом растет, а термостабильность – снижается.

РЕЗЮМЕ

Досліджено стійкість композитних покриттів на основі епоксидного полімеру та епоксидно-полісилоксанових гібридних матеріалів до високотемпературного окиснення і термоокисної деструкції. Встановлено, що для покриттів із вмістом кремнезему 1-1,5 мас.% спостерігається зниження максимальної швидкості поглинання кисню і підвищення загальних параметрів термостабільності. Зі збільшенням концентрації SiO₂ до 3-10 мас.% швидкість окиснення композитів молекулярним киснем зростає, а термостабільність – спадає.

SUMMARY

Resistance of composite coatings based on epoxy polymer and epoxy-silica hybrid materials to high-temperature oxidation and thermal-oxidative destruction were investigated. It was shown that for coatings with silica content 1-1,5 mass.% maximal oxidation rate decreases and common parameters of thermal stability increases. With growing of concentration SiO₂ to 3-10 mass.% oxidation rate of composites increases, thermal stability decreases.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зубкова З.А. Механизм реакции отверждения эпоксидных смол комплексами трехфтористого бора и новый способ получения таких отвердителей / З.А.Зубкова, Л.Я.Мошинский // Эпоксидные смолы и материалы на их основе. – М.: НПО «Пластик», – 1975. – Вып. II. – С.86-94.
2. Михальчук В.М. Стабилизация эпоксидных полимеров синергическими смесями фенольных антиоксидантов и соединений металлов / В.М.Михальчук, Т.В.Крюк, А.Н.Николаевский // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т.69. – Вып.8. – С.1354-1357.
3. Михальчук, В.М. Повышение устойчивости эпоксидных полимеров катионной полимеризации к термоокислительной деструкции / В.М.Михальчук // Доповіді Національної академії наук України. – 1998. – № 9. – С.162-166.
4. Повышение термостабильности полифторированных эпоксидных полимеров синергическими смесями ингибиторов / Т.В.Крюк, В.М.Михальчук, А.Н.Николаевский, Р.И.Волнянская // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т.73. – Вып.8. – С.1356-1360.
5. Низкотемпературная термическая деструкция эпоксидных полимеров катионной полимеризации / В.М.Михальчук, Т.В.Крюк, А.Н.Николаевский, Т.А.Филиппенко // Украинский химический журнал. – 1996. – Т.62. – Вып.9. – С.61-65.
6. Устойчивость к термоокислительной деструкции эпокси-кремнеземных гибридных материалов, полученных катионной полимеризацией в присутствии замещенных арилсульфокислот / Н.Г. Леонова, В.М. Михальчук, Л.А. Савенкова, В.А. Белошенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 1. – С.48-53.
7. Получение эпокси-кремнеземных композитов, отвержденных изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Е.М. Петрова и др. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т.80. – Вып.3. – С.479-483.
8. Влияние молярного соотношения тетраэтоксисилана и глицидилоксипропилтриэтоксисилана на свойства эпокси-ди-силоксановых композитов ангидридного отверждения / С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, В.А. Белошенко, А.В. Кириладзе // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т.82. – Вып.4. – С. 676–682.
9. Михальчук В.М. Торможение термической и термоокислительной деструкции оксидами и солями металлов эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией / В.М. Михальчук, Т.В. Крюк, А.Н. Николаевский // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т.69. – Вып.6. – С. 1008-1013.
10. Стабилизация эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира Д,Л-камфарной кислоты фенольными антиоксидантами / В.М. Михальчук, А.Н. Николаевский, Т.В. Крюк, Т.А. Филиппенко // Пластические массы. – 1996. – № 2. – С. 12-14.

Поступила в редакцию 22.04.2010 г.